EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER

09157780

Ti(原子%)+Nb(原子%)+Zr(原子%)+Ta(原子%)+Hf(原子%)

17-06-97

C (原子%)

PUBLICATION DATE

Z r (重量%) = 0.17~0.5

APPLICATION DATE

05-12-95

APPLICATION NUMBER

07316293

APPLICANT: TOHOKU ELECTRIC POWER CO INC;

INVENTOR: KOBAYASHI YUICHI;

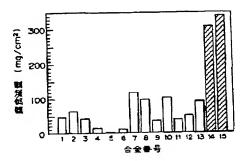
INT.CL.

C22C 19/07

TITLE

HIGH CORROSION RESISTANT

COBALT BASE ALLOY



ABSTRACT :

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a Co base super alloy improved in high temp. corrosion resistance without deteriorating its creep rupture strength as the material suitable for high temp. parts for a high efficiency gas turbine.

SOLUTION: This alloy has a compsn. contg., by weight, 23 to 27% Cr, 0.05 to 0.45% C, 9.5 to 11.5% Ni, 5 to 10% W, 0.005 to 0.05% B, \leq 1% Si, \leq 1% Mn, \leq 2% Fe, \leq 1% Al, 2 to 5 elements among the groups of MC carbide forming elements composed of Zr, Nb, Ti, Ta and Hf, and the balance cobalt with inevitable impurities, and in which, among the groups of MC carbide forming elements, 0.2 to 1% Zr and 0.05 to 0.15% Nb are contained as essential components, and, moreover, each MC carbide forming element is contained so as to satisfy the following formula: Ti(atomic %)+Nb(atomic %)+Zr(atomic %)+Ta(atomic %)+Hf(atomic %)/ C(atomic %)×Zr(wt.%)=0.17 to 0.5.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-157780

(43)公開日 平成9年(1997)6月17日

(51) Int.Cl.⁶

設別記号 庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所

C 2 2 C 19/07

C 2 2 C 19/07

Н

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 6 頁)

(21)出願番号	特顧平7-316293	(71)出願人	000005108							
			株式会社日立製作所							
(22)出顧日	平成7年(1995)12月5日		東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地							
		(71)出願人	000222037							
			東北電力株式会社							
			宮城県仙台市青葉区一番町3丁目7番1号							
		(72)発明者	柴田 強							
			茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株							
			式会社日立製作所日立研究所内							
		(72)発明者	樫村 哲夫							
			茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株							
			式会社日立製作所日立研究所内							
		(74)代理人	弁理士 鵜沼 辰之							
			最終頁に続く							
		ı								

(54) 【発明の名称】 高耐食性Co基合金

(57)【要約】

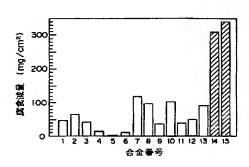
【課題】 高効率ガスタービン用高温部品に好適な材料として、クリープ破断強度を損ねることなく高温耐食性を向上させた C o 基超合金を提供する。

【解決手段】重量でCr:23~27%、C:0.05~0.45%、Ni:9.5~11.5%、W:5~10%、B:0.005~0.05%、Si:1%以下、Mn:1%以下、Fe:2%以下、Al:1%以下、Zr,Nb,Ti,Ta,HfよりなるMC炭化物形成元素群のうちの2ないし5元素、残部:コバルトおよび不可避不純物からなり、MC炭化物形成元素群のうちZr:0.2~1%、Nb:0.05~0.15%を必須とし、かつ各MC炭化物形成元素は次式を満足するよう含有する。

【数5】

Ti(原子%)+Nb(原子%)+2r(原子%)+Ta(原子%)+Hf(原子%) ×

Zr (重量%) =0.17~0.5



【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量でCr:23~27%、C:0.05~0.45%、Ni:9.5~11.5%、W:5~10%、B:0.005~0.05%、Si:1%以下、Mn:1%以下、Fe:2%以下、Al:1%以下、Zr,Nb,Ti,Ta,HfよりなるMC炭化物形成元

素群のうちの2ないし5元素、残部:コバルトおよび不可避不純物からなり、MC炭化物形成元素群のうち2 r:0.2~1%、Nb:0.05~0.15%を必須とし、Ti, Ta, Hfを選択的とし、かつ各MC炭化物形成元素は次式

【数1】

Ti(原子%)+Nb(原子%)+Zr(原子%)+Ta(原子%)+Hf(原子%) C(原子%)

Zr (重量%) =0.17~0.5

を満足するよう含有せしめることを特徴とする高耐食性 Co基超合金。

【請求項2】 重量でCr:23~27%、C:0.2~0.45%、Ni:9.5~11.5%、W:5~10%、B:0.005~0.05%、Si:1%以下、Mn:1%以下、Fe:2%以下、Al:0.1%以下を含み、Zr,Nb,Ti,Ta,HfよりなるMC炭化

物形成元素群のうちの3ないし5元素、残部: コバルト および不可避不純物からなり、MC炭化物形成元素群の うち2 r: $0.2 \sim 1$ %、Nb: $0.05 \sim 0.15$ % および T i: $0.1 \sim 0.4$ %を必須とし、T a: $0 \sim 0.44$ %、Hf: $0 \sim 1$ %を選択的とし、かつ各MC炭化物形成元素は次式

【数2】

Ti(原子%)+Nb(原子%)+Zr(原子%)+Ta(原子%)+Hf(原子%) C (原子%)

Zr (重量%) = 0.17~0.5 を満足するよう含有せしめることを特徴とする高耐食性 Co基超合金。

【請求項3】 請求項1または2に記載の高耐食性Co 基超合金からなることを特徴とするガスタービン用ノズ ル。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、耐食性に優れたC o 基合金に係り、特にガスタービン用高温部品の材料として好適なC o 基超合金に関する。

[0002]

【従来の技術】Co基超合金は産業用ガスタービンのノズル(静翼)および燃焼器の高温部品用材料として広く使用されている。しかしながら、近年開発が進められている燃焼ガス温度を高めた高効率ガスタービンに適用するには、従来技術による高強度Co基超合金では耐食性に対する要求を満たすことが困難となっている。

【0003】ガスターピン用Co基超合金としては、特公昭61-56304号、特公昭62-49344号、特公平4-59378号等公報に記載されたものがある。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】従来技術におけるCo基超合金は、燃焼ガス温度の高い高効率ガスタービンへの適用を想定した場合には高温耐食性に問題があるため、防食のための表面コーティングが不可欠となっている。しかし、これらコーティングの施工は製造コストの上昇につながるだけでなく、実機使用中にコーティング

剥離が発生すると、基材合金の耐食性が十分でない場合には腐食が加速的に進行し、製品に重大な損傷を及ぼす可能性がある。このため、合金の耐食性向上のための努力が各方面で成されてきた。しかしながら、例えばCr添加量の増加といった従来技術における耐食性向上の手法はすでに限界に来ており、新しい耐食性向上手法の開発が必要となっていた。

【0005】これらを踏まえ、本発明の目的は、クリーブ破断強度を損ねることなく高温耐食性を向上させたCo基合金および該合金を用いた高効率ガスタービン用高温部品を提供することにある。

[0006]

【課題を解決するための手段】本発明に係るC o 基超合金は、上記目的を達成するために以下の点について従来技術に改良を加えたものである。

【0007】一般に、合金の耐食性を左右する因子として最も重要なものは、合金マトリクス中のCr含有量であると言われている。そこでCo基超合金の開発においても、他の諸特性に悪影響を及ぼさない範囲で、可能な限りCr添加量を増加させるのが良いとされてきた。このため、耐食性に対する要求が高い産業用ガスタービンノズル用Co基超合金では、通常27~29%のCrが添加されている。この種の合金では、相安定性の点から30%以上のCrの添加は好ましくないとされており、前記従来材のCr添加量は限界に近い。また、C添加量を減じることによっても耐食性は向上するが、同時に高温強度が著しく低下するため、用途が限定されたものに成らざるを得ない。

【0008】しかしながら本発明者らは、Cr量をむしろ低めに調整し適当なMC炭化物形成元素を微量複合添加することにより、従来材よりも優れた高温耐食性が得られること、またこのような高耐食性を発現させるためにC量は0.05~0.45%の範囲に限定されるとともに、MC炭化物形成元素の内少なくとも2rとNbの2種が添加されていなければならないことを究明した。

【0009】またこのような高耐食性は、高温強度向上のためにMC炭化物形成元素としてZr, Nbに加えT

a, Ti, Hfを微量添加しても充分維持され、したがって高強度と高耐食性を兼備する優れたCo基超合金が得られることを見い出した。

【0010】さらに本発明者らは、特公昭61-563 04号に開示されたMC炭化物形成元素とCの添加量バランス最適化の指標となるべき式を改良し、次の式(1) 【0011】

【数3】

Ti(原子%)+Nb(原子%)+Zr(原子%)+Ta(原子%)+Hf(原子%) C (原子%)

Zr (重量%)

【0012】によって求められる値を0.17~0.5の 範囲に制御することによって最適の特性が得られること を見い出した。

【0013】本発明の高耐食性Co基合金は、重量でCr:23~27%、C:0.05~0.45%、Ni:9.5~11.5%、W:5~10%、B:0.005~0.05%、Si:1%以下、Mn:1%以下、Fe:2%以下、Al:1%以下、Zr,Nb,Ti,Ta,HfよりなるMC炭化物形成元素群のうちの2~5元素、残部:コバルトおよび不可避不純物よりなり、さらにMC炭化物形成元素群のうちZr:0.2~1%、Nb:0.05~0.15%を必須とし、かつ各MC炭化物形成元素は上記式(1)によって求められる値で0.17~0.5の範囲に制御することを特徴とするものであり、優れた高温耐食性が特に要求される産業用ガスタービン用高温部品、例えば燃焼器部品に適している。

【0014】さらに本発明の別の高耐食性Co基合金は、重量でCr:23~27%、C:0.2~0.45%、Ni:9.5~11.5%、W:5~10%、B:0.005~0.05%、Si:1%以下、Mn:1%以下、Fe:2%以下、Al:0.1%以下、Zr:0.2~0.7%、Nb:0.05~0.15%、Ta:0~0.44%、Ti:0.1~0.4%、Hf:0~1%、残部:コバルトおよび不可避不純物よりなるもので、ただしZr、Nb、Ta、Ti、HfのMC炭化物形成元素のうち、Zr、Nb、Tiの3元素を必須とし、Ta、Hfを選択的に含有させたもので、上記式(1)によって求められる値で0.17~0.5の範囲に制御するものである。この合金は、高温耐食性とともに高い高温強度を要求される産業用ガスタービン用高温部品、例えばガスタービン用ノズルに適している。

[0015]

【作用】本発明の高耐食性Co基超合金を構成する各元素の作用を以下に示す。Crは高温下で合金表面にち密な酸化物被膜を形成し、合金の耐食性をになう主要な元素である。したがって産業用ガスタービンの高温部品がさらされる腐食環境では、20%以上の添加が必須であ

.....(1)

る。ただし、30%以上の添加は合金母相の相安定性を損なう。また同時に、<math>CrはCと結合して多量のクロム $炭化物を形成し、そのうち約<math>0.5\mu$ m以下の微細なも のは高温強度の向上に寄与する一方、粗大なものは高温 下でさらに凝集粗大化して強度と耐食性の両者に悪影響 を与える。以上のことから、本発明合金においてCrは $23\sim27\%$ の範囲に添加量を限定すべきであり、23%未満では合金母相中の固溶Cr 濃度低下により充分な 耐食性が得られず、また27%を超えると粗大クロム炭 化物の析出量の増大が原因となりやはり本発明における ような高い耐食性は発現されない。

【0016】Cは前述の通りクロム炭化物を形成するほか、Zr, Nb, Ta, Ti, HfといったMC炭化物形成元素とともに安定なMC炭化物を形成し、これらのうち充分微細なものはクリープ破断強度をはじめとする高温強度を向上させる効果が顕著である。このため一般にC添加量の増加とともに強度は向上し、本発明合金における高強度を維持するためには0.05%以上の添加が必要である。しかしながら、炭化物析出量の増加にともない耐食性は逆に劣化する傾向にあり、本発明における高耐食性を実現するためには0.45%以下とする必要がある。また、特に高い高温強度が要求されるガスタービン等に適用する場合には、後に述べるMC炭化物形成元素群の適切な添加の下で0.2~0.45%とすべきである。

【0017】 2r, Nb, Ta, Ti, Hfはいずれも 炭化物形成能が高く、生成された炭化物がMC型となる ため、MC炭化物形成元素と呼ばれる。MC炭化物のうち微細な物は強度向上に寄与する一方、粒径1μm以上の物は、結晶粒界およびデンドライト境界に連続して析出する傾向を持つクロム炭化物を分断し、高温下でのクロム炭化物の租大化を抑制する。この租大クロム炭化物の分断作用により、高温長時間使用下での延性低下が抑えられるとともに、本発明における顕著な耐食性向上効果が得られる。ただし、これらの元素群は過剰な添加によっては耐食性の悪化を招くだけでなく高温強度特性も悪化するため、その添加量は慎重に検討されなければな

らない。

【0018】特にNbは高温強度の向上作用、クロム炭化物分断作用とも非常に高いため、0.05%以上の添加は必須であるが、0.15%を超えると耐食性悪化が著しいため、添加量は0.05~0.15%の範囲に限定される。

【0019】 Zr は優れた炭化物分断作用を持ち本発明における高耐食性を得るためには添加が必須となるが、Nb と異なり 1%以下の添加であれば耐食性を損ねることはない。また優れた粒界強化作用を持ち、顕著な延性向上効果があるため、高強度化による延性低下を防止できる。ただしこれらの有効な作用は0.2%未満の添加によっては得られないため、 $0.2\sim1\%$ の範囲内で添加されなければならない。また、高温高応力下に長時間曝される用途に適用する場合には、0.7%を超える添加によって結晶粒界の侵食を若干促進する傾向がみられるため、 $0.2\sim0.7\%$ とするのが好ましい。(Zr/Nb)比は $1\sim10$ が好ましく、 $2\sim7$ がより好ましい

【0020】Ti, Ta, Hfについては、これを添加 しなくても本発明における高耐食性と一般的な用途にお ける強度は充分に確保される。しかしながら、耐食性と 同時に非常に高い高温強度が要求されるような場合、例 えばガスタービンノズルへの適用を考えた場合には、N b, ZrのみではMC炭化物強化作用が充分でなく、これらの元素群の添加が必須となる。

【0021】 Ti は高温強度向上のために0.1%の添加が必須であるが、0.4%を超えると鋳造性に悪影響を及ぼすために、 $0.1\sim0.4\%$ の範囲とした。(Ti/Nb)比は $1\sim6$ が好ましく、 $2\sim4.5$ がより好ましい

【0022】 Ta, Hfに関してはTa:0.44%以下、Hf:1%以下であればその添加の採否は製作者の裁量の範囲である。Taは高温強度の向上作用が特に強いのに対し、Hfは結晶粒界の強化にも寄与して低応力下でのクリープ強度と高温延性を向上させる効果があり、該合金の適用対象物で求められる特性に応じて添加量を調整することにより最適な合金が得られる。ただし、Ta:0.44%、Hf:1%を超えて添加をおこなうと、耐食性の悪化が顕著であり、特に高い耐食性が要求される用途向けには、Ta:0.3%以下、Hf:0.5%以下とするのが好ましい。

【0023】またさらに、これらMC炭化物形成元素群の添加量の総量はC添加量とのバランスにおいて最適範囲を持つ。そこで、このようなバランスを次式

[0024]

【数4】

Ti(原子%)+Nb(原子%)+Zr(原子%)+Ta(原子%)+Hf(原子%) C(原子%)

2r (重量%) 【0025】によって数値化したところ、式の値が0. $17\sim0.5$ の範囲にあるときに、本発明における優れた特性が得られることが判明した。したがって、MC炭化物形成元素群の添加量は、上式により計算される値が0. $17\sim0.5$ の範囲を逸脱しないように調整されなけ

ればならない。

【0026】A1は950℃以上の超高温下では合金表面に緻密なアルミナ被膜を形成し耐食性を向上させる効果があるが、950℃以下では安定な被膜が形成されないばかりでなく逆に耐食性を悪化させる。また、凝固時に有害な介在物を作りやすく、1%を超えて添加すると鋳造性・溶接性を劣化させ高温強度にも悪影響を及ぼす。したがって950℃以上での使用を前提として1%以下の添加が許容されるが、0.1%以下とするのがより好ましい。

【0027】Niは合金母相の相安定性維持のために添加され、 $9.5\sim11.5\%$ の添加が相安定性を最も高くする。

【0028】Wは固溶強化元素として5%以上添加されるが、10%を越えると高温下で有害相の析出が起こるため、5~10%とした。

【0029】Bは粒界強化元素として添加され高温延性

を向上させるが、0.005%以下では効果がなく、0.05%を越えると逆に粒界の脆化を招くため0.005~0.05%とした。

【0030】Si、Mnは、従来脱酸剤として溶解時に添加されてきたが、真空溶解技術の進歩により現在では積極的に添加する必要はない。またSi、Mnとも1%を超えて添加されると、鋳造時に有害な介在物を形成して強度を低下させるため、製造上の都合によりこれらの元素の添加が必要な場合には、両元素とも1%以下としなければならない。特にSiは0.05~0.25%が好ましい。

【0031】Feは、C、Bなどの添加に際し、Fe-C、Fe-B等のFe合金として溶解原料を作製することにより、これら軽元素の歩留まりを高めるのに有効である。ただし、2%を超える添加によっては高温強度を低下させるので、2%以下とすべきである。特に0.05~0.3%が好ましい。

[0032]

【発明の実施の形態】以下、本発明の高耐食性Co基超合金について、実施の形態により説明する。

(実施の形態1)

[0033]

																				$\overline{}$
	合金	С	Cr	Ni	w	ИР	Ζr	Ti	В	Al	Ta	Hf	Si	Mn	Fe	Со	(M/C) ×Zr	Ti Nb	Zr Nb	Mn Si
	1	0.22	25.4	10.5	7.4	0.14	0,29	0,30	0.014		-	-	0.09	0.41	0.12	Bal.	0.173	2, 14	2.07	4.56
1	2	0.34	25.5	10.5	7.3	0.13	0.45	0.28	0.018	_	0,42	-	0.11	0.44	0.16	Bal.	0.230	2.15	3.46	4.00
本	3	0.27	25, 1	10.4	7.4	0.12	0.58	0.27	0.015	-	-	-	0.15	0.38	0.14	Bal.	0.343	2,25	4.83	2,53
	4	0, 25	24.9	10.4	7,5	0.11	0.52		0.015	_	-	-	0.14	0.41	0.17	Bal.	0.172	0	4.73	2.93
発	5	0.07	24.7	10.5	7.4	0.12	0.29	0,25	0.013	_	_	_	0.09	0.38	0.10	Bal.	0.482	2,08	2,42	4.22
1	6	0.17	25, 2	11,1	7.2	0.10	0.31	0.25	0.016	_	_	_	0.09	0.45	0.09	Bal.	0,212	2,50	3, 10	5,00
明	7	0, 26	25.2	10.0	7.6	0,09	0.36	0.28	0.015	0.50	-	_	0.14	0.43	0.15	Bal.	0.179	3.11	4.00	3.07
``	8	0, 23	26,6	9,9	7.3	0,08	0.42	0,29	0.007	_	-	_	0.13	0.42	0.16	Bal.	0,253	3,63	5, 25	3,23
合	9	0, 26	25,4	9.9	7.7	0.10	0.33	0,28	0.009	0.08	0.15	-	0.08	0.47	0.20	Bal.	0.173	2.80	3.30	5.88
-	10	0.41	25.2	9.9	7.7	0.09	0.52	0.28	0.012	0.10	0.33	_	0.10	0.39	0.12	Bal.	0.218	3,63	5.78	3.90
金	11	0.30	25,2	10.0	7.5	0.07	0.48	0.29	0.008	_	0.32	-	0.11	0,41	0.18	Bal.	0,266	1, 14	5,86	3.73
-	12	0.33	25.3	10.1	7.5	0.09	0.41	0.25	0.008	_	0.26	0.35	0.10	0.33	0.18	Bal.	0.210	2.78	1.56	3.30
1	13	0.24	23.5	10.2	7.4	0.10	0.40	0.28	0.009	-	-	-	0.12	0.40	0.22	Bal.	0,226	2,80	4.00	3.33
比較	14	0.22	29.5	10,6	7.1	_	<u> </u>	-		_	_	-	0,15	0.42	0.13	Bal.	0	_	_	2.80
合金		0.37	29.5	8.8	7.0	0.27	0.18	0.15	0.009		_	_	0,09	0.41	0.15	Bal.	0.047	0.56	1	

【 0034】 表 1 は主な供試合金の化学組成(重量%)を示したものである。No. 1~13 は本発明合金で、No. 14, 15 は比較合金である。比較合金はいずれもCo基超合金であり、市販されているガスタービンの高温部品に適用済みの材料と同等の組成を有する。

【0035】これらの合金は、真空高周波溶解炉で造塊され、精密鋳造・熱処理の後、機械加工により試験片を作製し、評価試験に供した。

【0036】図1は供試合金の溶融塩腐食試験結果を示す。供試合金を重量比で3:1の割合で混合された硫酸ナトリウムー塩化ナトリウム混合塩中に浸漬し、900℃,100時間の加熱を行なった後に脱スケールして秤量し、腐食による減量を求めた、本発明合金の腐食減量は比較合金の1/2以下であり、本発明における非常に優れた耐食性が示されている。

【0037】図2は850℃, $13 \text{ kg f}/\text{mm}^2$ のクリープ破断時間を示したものである。本発明合金中最も強度の低いNo. 5 においても比較合金と同等の強度が得られているほか、高温強度を重視したNo. 2, 10等の合金では高強度と高耐食性の両立が達成されている。

【0038】(実施の形態2)実施の形態1の表1に示すNo. 11の合金を用い、図3に示すガスタービン用ノズルを製造した。図に示すように外側サイドウォール1と内側サイドウォール2の間に翼部3が一体に形成され、翼部3は内面からの空気冷却の必要のため中空構造4を有し、翼部3およびサイドウォール1、2には冷却空気出口となる冷却孔5が多数設けられる。翼部3は1ケのものであるが、2ケ、3ケ、4ケ又は5ケと複数個が一体になったものとすることができる。

【0039】ただし本実施の形態は、ガスタービン本体 設計上の或いは製造上の要請から、図3に示した形状の ノズルを複数連結して一体として鋳造したり、冷却のた めの甲空構造を省略したり冷却孔の数及び位置を変更することを制限するものではない。また、使用する環境に応じて翼部及びサイドウォールに適当な耐食性コーティング又は熱遮蔽コーティングを施工し各種特性のさらなる向上を図ることが可能である。またその際、本発明合金の優れた耐食性は、前記発明の課題の項で述べた実機使用中のコーティング剥離にともなう腐食の加速的進行を防ぎ、製品の信頼性を確保することができる。

【0040】該ノズルの製造に当っては、ロストワックス法を用いた真空精密鋳造法によるのが好適であり、これにより翼部に複雑な中空構造を有するノズルが、製品として許容される最低限の鋳造欠陥発生率以下で得られた。また、実施の形態1と同様熱処理により組織の調整をおこなった。

[0041]

【発明の効果】本発明によれば、従来合金よりも優れた 高温耐食性と高温強度を有するCo基合金が得られ、こ のCo基合金をガスタービンの高温部品、特にガスター ビンノズル・燃焼器用部品に適用することにより、各部 品の信頼性を損ねることなく或いはいたずらに製造コス トの上昇を招くことなく、燃焼ガス温度の高温化が可能 となり、高効率高信頼性のガスタービンを製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】供試合金の、硫酸ナトリウム-塩化ナトリウム 混合塩中における900℃,100時間の加熱による腐 食減量を示す線図である。

【図2】供試合金の、850℃、13 k g f / mm 2 におけるクリープ破断時間を示す線図である。

【図3】本発明の実施の形態に係るガスタービンノズル の斜視図である。

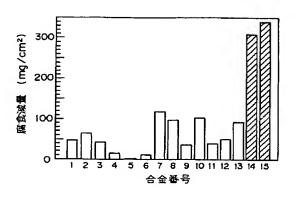
【符号の説明】

1 外側サイドウォール

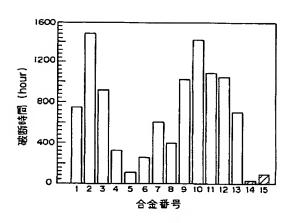
- 2 内側サイドウォール
- 3 翼部

- 4 中空構造
- 5 冷却孔

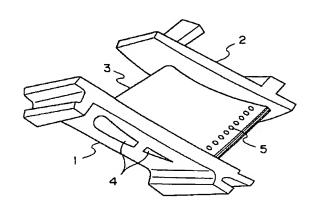
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72) 発明者 中村 重義

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株 式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 福井 寛

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株 式会社日立製作所日立研究所内 (72)発明者 土井 裕之

茨城県日立市幸町三丁目1番1号 株式会 社日立製作所日立工場内

(72) 発明者 佐藤 実

宮城県仙台市青葉区一番町三丁目7番1号 東北電力株式会社内

(72) 発明者 小林 雄一

宮城県仙台市青葉区一番町三丁目7番1号 東北電力株式会社内